第 51 卷　第 8 期　金属学报　Vol.51　No.8
2015 年 8 月　第985-992页　ACTA METALLURGICA SINICA　Aug. 2015　pp.985-992

正挤压态Mg-1Zn-1Ca合金的显微组织及其在SBF溶液中的腐蚀行为*

张忠明[1,2]　余 凯[1)]　任伟伟[1)]　马 莹[1)]　徐春杰[1)]　惠增哲[2)]

1) 西安理工大学材料科学与工程学院陕西省电工材料与熔(浸)渗技术重点实验室, 西安 710048

2) 西安工业大学材料与化工学院陕西省光电功能材料与器件重点实验室, 西安 710032

摘 要 通过合金化、均匀化热处理和正挤压制备Mg-1Zn-1Ca (质量分数, %)合金, 采用电化学方法、浸泡腐蚀法研究合金在人体模拟体液(SBF)中的腐蚀行为. 采用OM和SEM观察合金组织和腐蚀产物层形貌, 用SEM附带的EDS分析合金相成分和腐蚀产物成分, 采用Fourier变换红外吸收光谱对腐蚀产物官能团进行结构分析, 结合XRD结果确定腐蚀产物的相组成. 结果表明, Mg-1Zn-1Ca合金由α-Mg, Mg_2Ca和$Ca_2Mg_6Zn_3$组成. 在SBF溶液中浸泡72 h后, Mg-1Zn-1Ca合金的腐蚀产物为HA ($Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$), $CaCO_3$, $MgCl_2$和$Mg(OH)_2$. 在浸泡腐蚀过程中, 高活性的Mg_2Ca相作为阳极率先发生腐蚀, 从而对周围α-Mg基体起到一定保护作用, 而$Ca_2Mg_6Zn_3$相活性最低, 加剧了α-Mg基体的腐蚀. 正挤压态合金耐蚀性能优于铸态合金的耐蚀性能.

关键词 Mg-1Zn-1Ca合金, 正挤压, 微观组织, SBF溶液, 腐蚀机理

中图法分类号 TG178　　**文献标识码** A　　**文章编号** 0412-1961(2015)08-0985-08

MICROSTRUCTURE OF DIRECTLY EXTRUDED Mg-1Zn-1Ca ALLOY AND ITS CORROSION BEHAVIOR IN SBF SOLUTION

ZHANG Zhongming [1,2], YU Kai [1)], REN Weiwei [1)], MA Ying [1)], XU Chunjie [1)], XI Zengzhe [2)]

1) Key Laboratory of Electrical Materials and Infiltration Technology of Shaanxi Province, School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048

2) Shaanxi Key Laboratory of Optoelectronic Functional Materials and Devices, School of Materials and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710032

Correspondent: ZHANG Zhongming, professor, Tel: (029)82312361, E-mail: zmzhang@xaut.edu.cn

Supported by Shaanxi Provincial Science and Technology Plan Project (No.2010K10-08), Scientific Research Project of Education Department of Shaanxi Province (No.2013JK0906) and Research Project of Key Laboratory of Electrical Materials and Infiltration Technology of Shaanxi Province (No.ZSKJ201302)

Manuscript received 2014-11-27, in revised form 2015-03-27

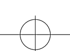
ABSTRACT The as-extruded Mg-1Zn-1Ca (mass fraction, %) alloys was fabricated successively by alloying, homogenization treatment and hot extrusion. The corrosion behavior of the alloy in simulated body fluid (SBF) solution was evaluated by electrochemical test and immersion test. The microstructure and morphology of corrosion product were observed by OM and SEM. Compositions of corrosion layer and different phases were investigated by EDS analysis. Fourier Transform infrared spectroscopy was also conducted to identify the functional groups in

* 陕西省科技计划项目2010K10-08, 陕西省教育厅科学研究计划项目2013JK0906和陕西省光电功能材料与器件重点实验室项目ZSKJ201302资助

收到初稿日期: 2014-11-27, 收到修改稿日期: 2015-03-27

作者简介: 张忠明, 男, 1967年生, 教授

DOI: 10.11900/0412.1961.2014.00652



the corrosion products and XRD was also used to determine the phase constitutes of the corrosion products. The results show that Mg-1Zn-1Ca alloy consists of three phases, *i.e.* α-Mg, Mg_2Ca and $Ca_2Mg_6Zn_3$. After immersion in SBF solution for 72 h, the corrosion products is composed of HA ($Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$), $CaCO_3$, $MgCl_2$ and $Mg(OH)_2$. During the stage of immersion, the high active Mg_2Ca phases act as the anode and corrode first, so they protect the around α-Mg substrate; the $Ca_2Mg_6Zn_3$ phases are the lowest active, so they accelerate the corrosion of around α-Mg substrate. The corrosion resistance of as-cast Mg-1Zn-1Ca alloy are better than as-extruded alloy.

KEY WORDS Mg-1Zn-1Ca alloy, direct extrusion, microstructure, SBF solution, corrosion mechanism

Mg及其合金作为可降解生物医用金属材料, 由于其具有资源丰富、密度小、强度高、与人骨弹性模量接近、拥有良好的生物相容性以及可以在人体内生物降解等优点[1~4], 被视为最有潜力的生物医用金属材料.

然而, 纯Mg及其合金在生理pH环境(7.2~7.4)和含有高浓度侵蚀性离子的生理介质中腐蚀速率过快, 在组织完全愈合前就失去了力学性能, 这成为限制其临床应用的主要原因[5]. 为了提高镁合金的耐蚀性能, Hradilova等[6]通过比较正挤压Mg-3.6Zn和Mg-3.6Zn-0.4Ca合金的组织演变, 发现添加Ca元素有利于正挤压过程中动态再结晶的发生, 从而使挤压后的组织更加均匀, 提高耐蚀性能. Zhang等[7]的研究结果表明, 正挤压会使Mg-3Nd-0.2Zn-0.4Zr合金晶粒得到明显细化, 在人体模拟体液(SBF)中的耐蚀性能得到显著提升. 尹冬松等[8]在研究了铸态和挤压态的Mg-Mn-Zn合金后, 发现挤压可以使得合金的力学性能和耐蚀性能得到同时提升. Somekawa和Mukai[9]对热挤压Mg-0.3Ca-1.8Zn合金的研究表明, 热挤压能够提高合金强度并细化晶粒. Song等[10]通过研究盐雾和浸泡环境中挤压态AM30镁合金的腐蚀行为发现, 浸泡环境中的镁合金腐蚀主要以点蚀为主, 并且Na^+的存在还会加快局部点蚀速率.

目前关于铸态Mg及其合金耐蚀性能的研究较多, 也形成了较为统一的结论[1,4,11,12], 然而关于挤压态Mg及其合金在生理环境中耐蚀性能的相关报道较少. 因此, 本工作通过向Mg中添加元素Zn和Ca进行合金化处理, 通过常规铸造法制备Mg-1Zn-1Ca合金, 并进行均匀化热处理和正挤压变形, 获得挤压态合金. 通过在人体模拟体液(SBF)中的浸泡腐蚀实验, 研究挤压态Mg-1Zn-1Ca合金在SBF中的腐蚀产物层形貌、成分及产物组成, 分析腐蚀过程, 探究合金的腐蚀行为.

1 实验方法

实验材料采用Mg-1Zn-1Ca铸造镁合金(质量分数, %), 以纯Mg, 纯Zn和Mg-30%Ca中间合金为原料, 采用Ar气保护电阻炉熔炼浇注. 获得铸态合金后, 对其进行均匀化处理. 均匀化温度为330 ℃, 时间为10 h, 随炉冷却. 正挤压在XTM-108-200T四柱三梁液压压力试验机上进行. 挤压前将铸锭加工成直径49.5 mm, 长90 mm的圆柱, 挤压后的试棒直径为16.5 mm, 挤压比为9∶1. 挤压温度为320 ℃, 保温时间10 min, 挤压速率为20 mm/min.

合金的浸泡腐蚀实验按ASTM G31-1972标准进行. 浸泡腐蚀试样的尺寸为直径15 mm, 长3 mm. 将制备好的试样用2000号砂纸研磨抛光后用丙酮超声波清洗并烘干, 放入37 ℃的SBF溶液中浸泡腐蚀, 溶液成分参见文献[12], 浸泡时间为72 h. 浸泡结束后, 取出试样并用蒸馏水清洗后烘干. 为了观察合金试样表面的腐蚀形貌, 将烘干后的腐蚀试样在煮沸的铬酸溶液中浸泡3~5 min, 以去除试样表面的腐蚀产物.

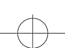
采用GX71型光学显微镜(OM)和JSM-6700F扫描电镜(SEM)观察分析合金显微组织、腐蚀产物微观形貌和试样表面的腐蚀形貌. 利用SEM附带的能谱仪(EDS)分析合金中相的组成元素和腐蚀产物的组成元素. 扫描电镜的二次电子分辨率为1 nm, 能谱分辨率为133 eV.

用玻璃片将腐蚀产物从烘干后的腐蚀试样表面轻轻刮下, 采用Nicolet iS50 Fourier变换红外(FT-IR)光谱仪对腐蚀产物进行官能团结构分析. FT-IR扫描的波数范围为400~4000 cm^{-1}, 分辨率为4 cm^{-1}. 采用XRD-7000型X射线衍射仪(XRD)分析腐蚀产物的相组成, 辐射源CuK_α, 扫描范围20°~80°, 管电流250 mA, 管电压40 kV.

2 实验结果

2.1 铸态合金组织

图1所示为铸态Mg-1Zn-1Ca合金的OM像. 由图1a可以看出, 合金组织为等轴晶, 其晶粒尺寸约为200 μm, 在晶界和晶内有第二相存在. 由图1b可见沿着晶界分布的网状第二相以及晶粒内部的大小不一的第二相. 图2为正挤压态Mg-1Zn-1Ca合金的OM像. 与图1b对比可以看出, 挤压使网状第二



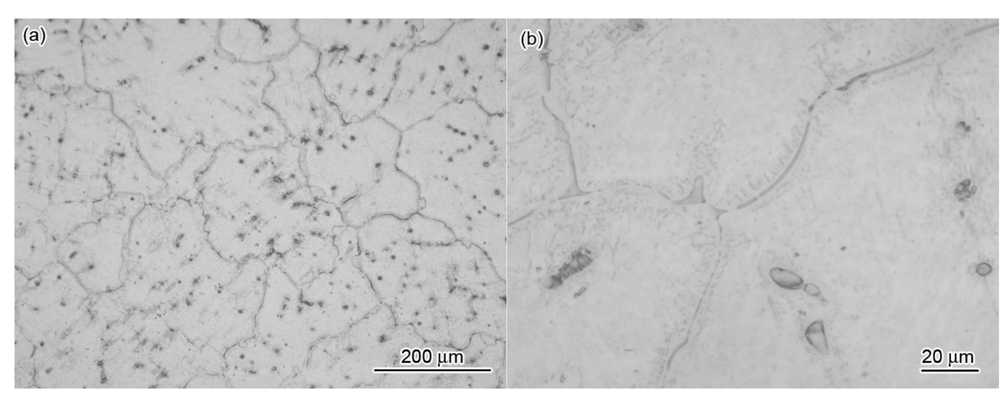


图 1 铸态 Mg-1Zn-1Ca 合金的 OM 像

Fig.1 OM images of as-cast Mg-1Zn-1Ca alloy at low (a) and high (b) magnification

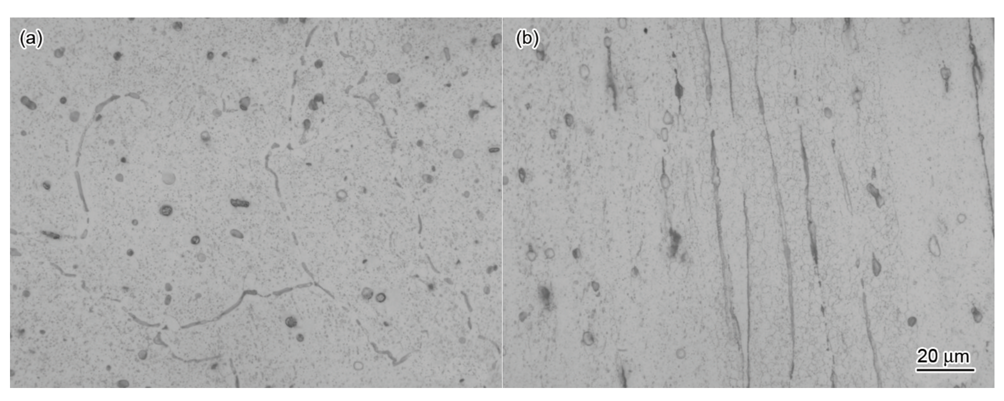


图 2 正挤压态 Mg-1Zn-1Ca 合金的 OM 像

Fig.2 OM images of directly extruded Mg-1Zn-1Ca alloy along cross-sectional (a) and longitudinal (b) direction

相发生破碎. 由图 2b 所示的沿挤压试样轴线方向截面的 OM 像可以看出, 挤压后合金中形成了纤维状组织, 第二相沿挤压变形方向呈条带状分布; 合金内部出现了晶粒尺寸小于 5 μm 的细小等轴晶, 推测其为动态再结晶[13], 这主要是由于一方面镁合金内部滑移系较少, 从而容易在塑性变形的过程中产生大量位错塞积和晶界扭曲, 满足再结晶形核的条件. 另一方面, 镁合金的层错堆垛能较低, 为 78 mJ/m^2[14]. 此外, 镁合金的晶界扩散速率较高, 从而使得在晶界处堆积的层错能可以被晶界吸收, 加速了动态再结晶的过程.

铸态 Mg-1Zn-1Ca 合金的 XRD 谱如图 3 所示. 可以看出, 铸态 Mg-1Zn-1Ca 合金的相组成为 α-Mg, $Ca_2Mg_6Zn_3$ 和 Mg_2Ca, 并且 α-Mg 相衍射峰的强度远远大于其它峰的强度, 表明合金的主要组成相为基体 α-Mg.

图 4 和表 1 分别为铸态 Mg-1Zn-1Ca 合金中第二相的 SEM 像及其 EDS 分析结果. 可以看出, 合金的晶内相和晶界相均是由白亮色和深黑色 2 种相构成, 并且主要以白亮相包裹着深黑相的形态出现. 由表 1 可见, 图 4a 中晶内的白亮色相(A 区域)由 Mg, Zn, Ca 元素构成, Mg 元素含量最多, Zn 和 Ca 的原子比接近 3∶2. 结合 XRD 谱可以确定, 白亮相为 $Ca_2Mg_6Zn_3$ 相. 晶内深黑色相(B 区域)由 Mg, Ca 元素构成, Zn 元素含量极少, Mg 和 Ca 的原子比接近 2∶1, 结合图 3 的 XRD 谱可以确定深黑色相为 Mg_2Ca. 晶界上深黑色区域(C 区域)主要由 Mg 和 Ca 构成, Mg 含量较多, Zn 含量极少, 由表 1 可知, 其为 Mg_2Ca 相. 晶界处白亮色相(D 区域)主要由 Mg, Zn, Ca 构成, Mg

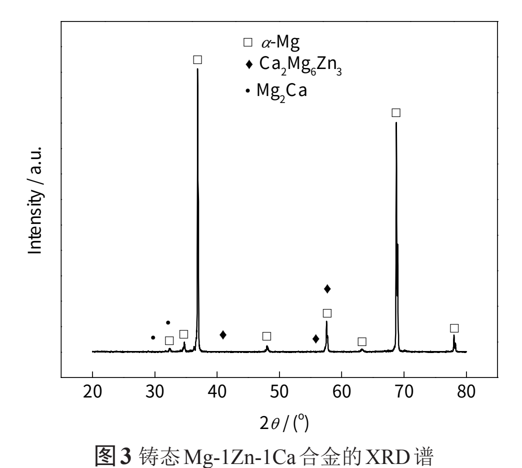


图 3 铸态 Mg-1Zn-1Ca 合金的 XRD 谱

Fig.3 XRD spectrum of as-cast Mg-1Zn-1Ca alloy

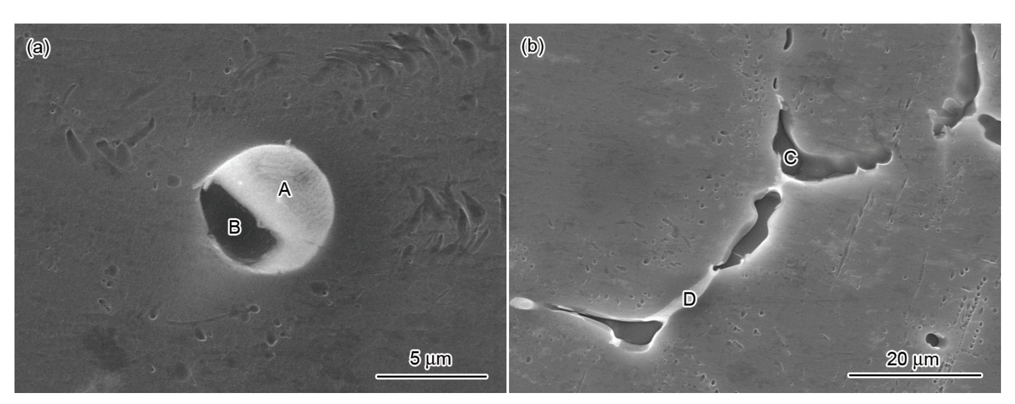


图 4 铸态 Mg-1Zn-1Ca 合金中第二相的 SEM 像

Fig.4 SEM images of secondary phases in intragranular (a) and along grain boundaries (b) for as-cast Mg-1Zn-1Ca alloy

表 1 铸态 Mg-1Zn-1Ca 合金中第二相的 EDS 分析结果

Table 1 EDS analysis of second phases in as-cast Mg-1Zn-1Ca alloy corresponding to areas A~D in Fig.4

(atomic fraction / %)

Area	Mg	Ca	Zn
A	67.10	13.90	19.00
B	69.30	26.80	3.90
C	85.37	12.47	2.16
D	87.10	4.13	8.77

含量较多, Zn 和 Ca 的原子比接近 3∶2, 为 $Ca_2Mg_6Zn_3$ 相. 综上所述, Mg-1Zn-1Ca 合金组成中, 除了基体 α-Mg 外, 还存在第二相 $Ca_2Mg_6Zn_3$ 和 Mg_2Ca.

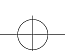
根据 Mg-Zn-Ca 三元合金相图[15], 结合文献[6, 16]的研究结果可知, 对于 Mg-xZn-xCa 合金, 当 Zn 和 Ca 的原子比小于 1.23 时, 可发生三元共晶反应, 生成 α-Mg+$Ca_2Mg_6Zn_3$+Mg_2Ca 共晶相. 本研究所使用的 Mg-1Zn-1Ca 合金, 其 Zn 和 Ca 的原子比为 0.61, 小于 1.23. 据此, Mg-1Zn-1Ca 合金的凝固过程为: 当金属液温度下降至液相线温度时, 初生 α-Mg 相形核析出. 随着温度持续下降, 初生 α-Mg 相长大, 同时由于溶质元素的再分配, 合金元素 Zn 和 Ca 从凝固的 α-Mg 枝晶中析出并聚集在液/固界面前沿, 从而使 α-Mg 枝晶臂间和枝晶周围残余液相的 Zn 和 Ca 浓度不断升高. 当温度降至 Mg-Ca 二元共晶温度时, 发生 L→α-Mg+Mg_2Ca 共晶反应. 共晶中 α-Mg 相依附初生 α-Mg 相生长, 而共晶中 Mg_2Ca 第二相在 α-Mg 枝晶臂间和枝晶周围液相中析出, 此时凝固尚未完成. 随着温度的进一步下降, 残余液相发生 L→α-Mg+$Ca_2Mg_6Zn_3$+Mg_2Ca 的共晶反应, 凝固过程结束. 三元共晶反应中, α-Mg 和 Mg_2Ca 相依附于初生的 α-Mg 和 Mg_2Ca 生长, 而将 $Ca_2Mg_6Zn_3$ 相留在枝晶间, 最终形成由初生 α-Mg+二元共晶(α-Mg+Mg_2Ca)+三元共晶(α-Mg+$Ca_2Mg_6Zn_3$+Mg_2Ca)组成的凝固组织, 合金由 α-Mg 基体、第二相 Mg_2Ca 和 $Ca_2Mg_6Zn_3$ 组成.

为了了解正挤压是否改变了合金的相组成, 对正挤压态 Mg-1Zn-1Ca 合金进行了 XRD 分析, 结果如图 5 所示. 可见, 正挤压后 Mg-1Zn-1Ca 合金的相组成没有变化, 依然由 α-Mg, $Ca_2Mg_6Zn_3$ 和 Mg_2Ca 组成, 这主要是由于均匀化温度(330 ℃)和挤压温度(320 ℃)均低于 Mg-1Zn-1Ca 合金中第二相的熔点(Mg_2Ca 熔点为 503 ℃, $Ca_2Mg_6Zn_3$ 熔点为 399 ℃[17]), 挤压对于合金第二相的影响主要体现在挤压后合金第二相的分布形态上.

2.2 正挤压态合金在SBF溶液中浸泡后的腐蚀行为、形貌及产物

图 6 为铸态和正挤压态合金在 SBF 溶液中的极化曲线, 电化学参数如表 2 所示. 可以看出, 正挤压态合金的自腐蚀电位高于铸态合金的自腐蚀电位, 而其腐蚀电流密度低于铸态合金的腐蚀电流密度, 因此正挤压态合金的耐蚀性能优于铸态合金的耐蚀性能.

图 7 所示为正挤压态 Mg-1Zn-1Ca 合金在 SBF 溶液中浸泡 72 h 后表面腐蚀产物的 SEM 像, 表 3 为对图中不同区域的 EDS 分析结果. 由图 7a 可见, 腐蚀产物层包覆在整个试样表面, 腐蚀产物层表面基本平整(A 区域), 局部地方腐蚀产物层发生脱落(B



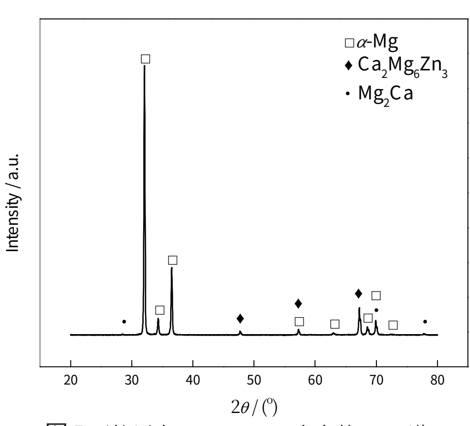


图5 正挤压态Mg-1Zn-1Ca合金的XRD谱

Fig.5 XRD spectrum of directly extruded Mg-1Zn-1Ca alloys

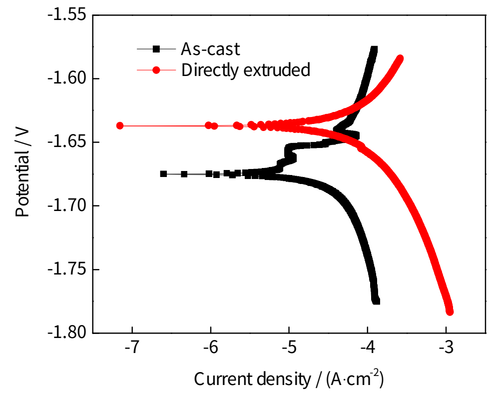


图6 铸态和正挤压态Mg-1Zn-1Ca合金的极化曲线

Fig.6 Polarization curves of as-cast and directly extruded Mg-1Zn-1Ca alloys

区域), 腐蚀产物层表面存在裂纹. 由图7b可以看到, 腐蚀产物表面上有一些结晶状沉淀物(C区域)和绒毛状沉淀物. 绒毛状沉淀物以紧密堆积的针状晶体结构的形式存在, 类似于人骨胶原基质针状磷灰石基体, 这种针状形貌使腐蚀产物更多的表面积暴露于SBF溶液中, 形成更多的磷灰石, 从而促进骨愈合[18].

由表3可以看出, 腐蚀产物层中的主要组成元素为Mg, O, P, C和Ca, 其中O元素含量最高, 约占原子分数的60%, 此外还有少量的Na和Cl. 表面腐蚀层完整处(图7a中的A区域)的P和Ca含量远远高于腐蚀产物层脱落和塌陷处(图7a中的B区域), 表明腐蚀产物层不同厚度处的成分存在差异. 腐蚀产物层脱落处的Mg元素含量高很多, 极有可能是此处由于腐蚀产物层脱落, 造成腐蚀产物层变薄, 使得能谱分析含有基体元素所致. C区域的EDS分析结果表明, 其组成元素与含量和腐蚀产物层完整区域一致.

通过对合金腐蚀产物进行Fourier变换红外吸收光谱分析可以获得腐蚀产物的官能团组成, 有助于确定腐蚀产物的具体组成. 图8为Mg-1Zn-1Ca合金腐蚀产物的FT-IR谱. 可见, 在FT-IR图谱中波数为3697 cm^{-1}处是游离-OH的特征吸收峰, 而在3425 cm^{-1}处出现了O-H键的伸缩振动吸收峰, 在1635 cm^{-1}的吸收峰代表了H_2O的伸缩振动, 在1433 cm^{-1}处为

表2 铸态和正挤压态Mg-1Zn-1Ca合金在人体模拟体液(SBF)溶液中的电化学参数

Table 2 Electrochemical parameters of as-cast and directly extruded Mg-1Zn-1Ca alloys in simulated body fluid (SBF) solution

Alloy	Corrosion potential V	Corrosion current density mA/cm^2	Corrosion rate mm/a
As-cast	–1.6749	7.7251	4.2857
Directly extruded	–1.6372	5.9425	3.2021

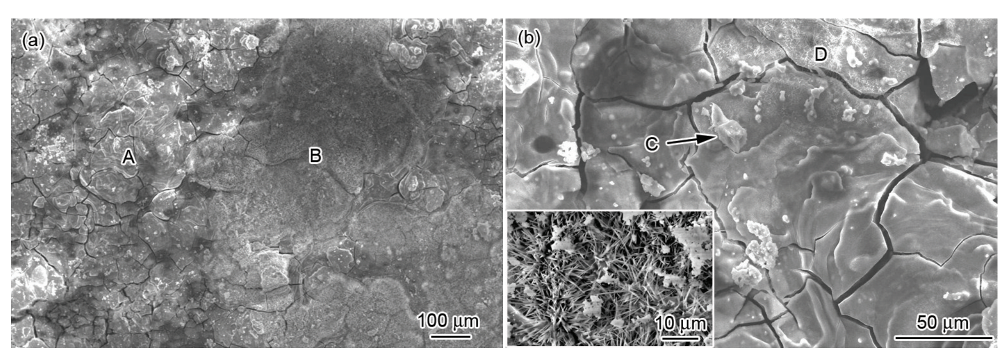


图7 在SBF溶液中浸泡72 h后正挤压态Mg-1Zn-1Ca合金表面腐蚀产物的SEM像

Fig.7 SEM images of corrosion products on surface of directly extruded Mg-1Zn-1Ca alloy at low (a) and high (b) magnification (Inset in Fig.7b shows the enlarged view of fluffy precipitate)

表 3 正挤压态Mg-1Zn-1Ca合金在SBF溶液中浸泡72 h后表面腐蚀产物的EDS分析结果

Table 3 EDS analysis of directly extruded Mg-1Zn-1Ca alloy surface containing corrosion products after immersion in SBF solution for 72 h corresponding to areas A~C in Fig.7

(atomic fraction / %)

Area	C	O	Na	Mg	P	Ca	Cl
A	6.28	61.93	0.50	9.12	12.88	9.29	-
B	8.92	61.44	-	25.41	1.26	1.29	1.67
C	5.31	63.25	-	10.14	11.30	10.01	-

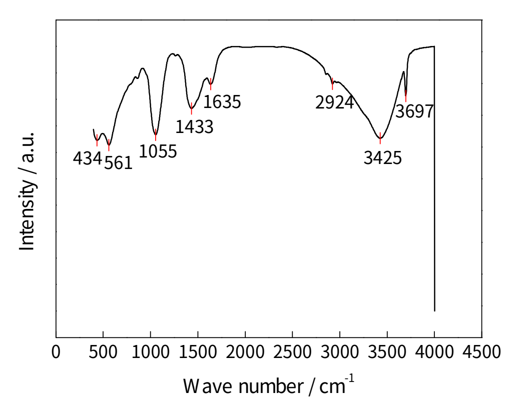


图 8 正挤压态Mg-1Zn-1Ca合金在SBF溶液中浸泡72 h后腐蚀产物的FT-IR谱

Fig.8 FT-IR spectrum of corrosion products on surface of directly extruded Mg-1Zn-1Ca alloy after immersion in SBF solution for 72 h

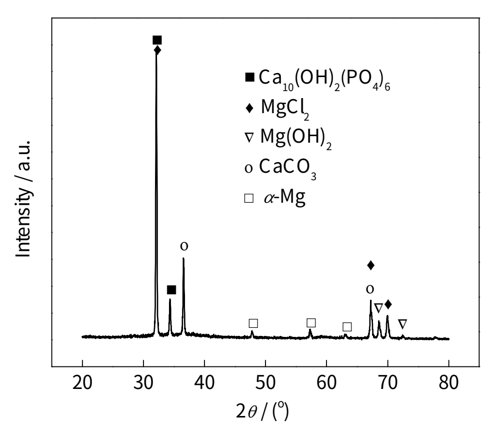


图 9 正挤压态Mg-1Zn-1Ca合金在SBF溶液中浸泡72 h后腐蚀产物的XRD谱

Fig.9 XRD spectrum of corrosion products of directly extruded Mg-1Zn-1Ca alloy after immersion in SBF solution for 72 h

CO_3^{2-}的特征吸收峰, 1055 cm^{-1}处出现了P-O键的特征吸收峰. 561和434 cm^{-1}处分别出现了Mg-O键的特征吸收峰. 结合腐蚀产物的EDS分析结果(表3)可知, 在Mg-1Zn-1Ca合金腐蚀过程中, SBF溶液中的CO_3^{2-}, PO_4^{3-}和OH^-参与了反应, 腐蚀产物中含有Ca和Mg的磷酸盐、碳酸盐和碱.

图9为正挤压态Mg-1Zn-1Ca合金在SBF溶液中浸泡72 h后腐蚀产物的XRD谱, 结合FT-IR和EDS结果可知, 浸泡72 h后, 挤压态Mg-1Zn-1Ca合金的腐蚀产物主要是HA ($Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$), $CaCO_3$, $MgCl_2$和$Mg(OH)_2$, 无有毒物质产生, 对人体无害.

图10为铸态与正挤压态Mg-1Zn-1Ca合金在煮沸的铬酸中去除腐蚀产物后的SEM像. 由图10a可见, 铸态合金表面腐蚀较为严重, 分布着大小深浅不一的腐蚀坑, 并且横向上腐蚀坑有相互连接的趋势, 纵向上腐蚀坑向合金内部发展. 由图10b可见, 与铸态合金相比, 正挤压态合金的表面腐蚀程度较轻. 腐蚀坑深度较为均匀, 没有向合金内部发展的趋势, 同时保存着大片较为完好的基体. 由图中还可以看出, 这些腐蚀程度较为完好的区域还残存一些第二相, 对其进行EDS元素分析, 发现其元素组

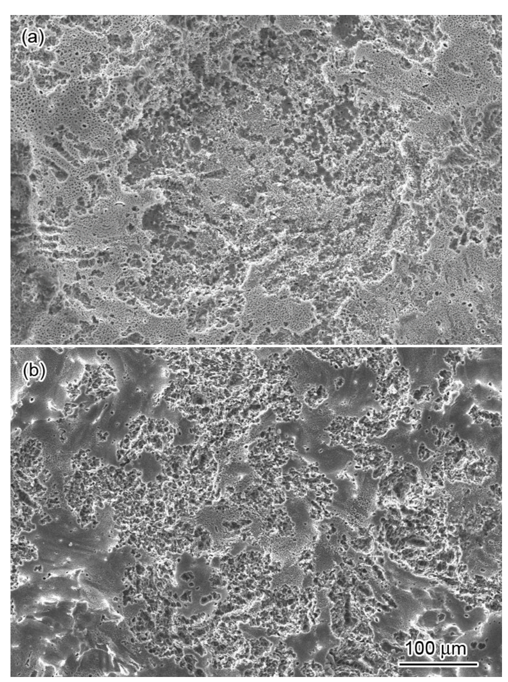


图 10 在SBF溶液中浸泡72 h并去除腐蚀产物后铸态与正挤压态Mg-1Zn-1Ca合金试样表面的腐蚀形貌

Fig.10 Corrosion morphologies of as-cast (a) and directly extruded (b) Mg-1Zn-1Ca alloy after immersion in SBF solution for 72 h and removal of corrosion product

成为O, Mg, Ca, Zn, 其质量分数分别为1.65%, 88.23%, 0.49%, 9.63%. 可见, 经过72 h的浸泡后, 合金第二相中的Ca基本被腐蚀掉, 残存的仅是一些Mg和Zn的氧化物.

3 分析讨论

3.1 腐蚀产物的形成

由上述分析可知, 正挤压态Mg-1Zn-1Ca合金的腐蚀产物主要是HA ($Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$), $CaCO_3$, $MgCl_2$和$Mg(OH)_2$. 由于镁合金性质活泼, 在含Cl^-的水溶液中, 可发生如下反应, 并形成$MgCl_2$和$Mg(OH)_2$[19,20]:

$$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^- \quad (1)$$

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \quad (2)$$

$$Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2 \quad (3)$$

$$Mg^{2+} + 2Cl^- \rightarrow MgCl_2 \quad (4)$$

$$Mg(OH)_2 + 2Cl^- \rightarrow MgCl_2 + 2OH^- \quad (5)$$

当Mg-1Zn-1Ca合金浸入SBF溶液中后会迅速反应, 形成$Mg(OH)_2$, 从而在试样表面形成腐蚀产物层. 随着浸泡的进行, 腐蚀产物层的厚度会逐渐增加. 然而, 形成的$Mg(OH)_2$层并不致密, 不能提供足够的保护. 根据式(5), 溶液中的侵蚀性离子Cl^-会与$Mg(OH)_2$反应, 形成可溶的$MgCl_2$, 从而进一步破坏具有一定保护作用的腐蚀产物层[21].

Zhang等[22]的研究表明, 当溶液中含有PO_4^{3-}, Ca^{2+}等时, HA ($Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$)很容易形核, 并由于过饱和条件和高pH而在Mg表面生长. HA ($Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$)具有良好的生物相容性、生物活性以及生物降解性, 是理想的人体硬组织修复和替代材料.

另一种腐蚀产物$CaCO_3$的形成可用下式说明:

$$Ca^{2+} + HCO_3^- + OH^- \rightarrow CaCO_3 + H_2O \quad (6)$$

反应式(6)中的HCO_3^-一部分来源于SBF溶液本身, 还有一部分可能来源于空气中CO_2在溶液中的溶解. Ca^{2+}一部分来源于SBF溶液, 一部分来源于Mg_2Ca相的溶解. 而OH^-则是Mg溶解的副产物. 随着腐蚀的进行, 溶液中不断获得新的Ca^{2+}, HCO_3^-和OH^-, $CaCO_3$不断在镁合金表面沉淀析出.

3.2 腐蚀行为

金属的标准电极电位是判断金属耐腐蚀能力的依据, 标准电极电位越低, 金属的被氧化能力越强, 越容易被腐蚀. Mg-1Zn-1Ca合金中第二相为$Ca_2Mg_6Zn_3$和Mg_2Ca, Du等[23]的研究表明, Mg-1Zn-1Ca合金中3种相按照电位高低排序为: $Ca_2Mg_6Zn_3$>α-Mg>Mg_2Ca, 说明Mg_2Ca比$Ca_2Mg_6Zn_3$和α-Mg相的活性强, 而$Ca_2Mg_6Zn_3$相比α-Mg相的活性低[24]. Kirkland等[25]的研究表明, Mg_2Ca的高活性归因于其晶格参数, Mg_2Ca和α-Mg同为六方晶系, 但Mg_2Ca的晶格参数约为α-Mg晶格参数的2倍, 这就造成Mg_2Ca的PBR (pilliing bedworth ratio, 氧化物的体积与形成该氧化物消耗的金属的体积之比)小于α-Mg的PBR, 说明二者表面膜均不具备保护基体的作用, 并且Mg_2Ca的活性更强.

铸态与正挤压态Mg-1Zn-1Ca合金在腐蚀的过程中, 第二相$Ca_2Mg_6Zn_3$和Mg_2Ca构成电偶腐蚀, 其中Mg_2Ca为阳极发生腐蚀, $Ca_2Mg_6Zn_3$为阴极, 析出H_2. 同时, 由于Mg_2Ca相的腐蚀溶解, 使得Ca^{2+}浓度提高, 有利于HA ($Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$)和$CaCO_3$的析出. 当Mg_2Ca腐蚀完全消失后, 第二相$Ca_2Mg_6Zn_3$和周围基体的α-Mg构成电偶腐蚀. α-Mg作为阳极产生腐蚀, 而$Ca_2Mg_6Zn_3$作为阴极析出H_2. 当腐蚀进行到一定程度时, 由于$Ca_2Mg_6Zn_3$相周围的α-Mg腐蚀严重, 使得部分$Ca_2Mg_6Zn_3$相失去支撑而脱落, 从而形成一些腐蚀坑. 而铸态与正挤压态合金的耐蚀性能之所以会表现出差异, 是由于经过挤压后, 合金的晶粒显著细化, 溶质元素偏析程度减小, 第二相弥散分布均匀, 并且改善了容易引起不均匀腐蚀的铸造缺陷, 合金组织整体变得均匀而致密, 减少了合金电偶腐蚀和局部腐蚀的倾向, 从而使合金的腐蚀变得更加的均匀.

4 结论

(1) Mg-1Zn-1Ca合金由α-Mg基体、第二相Mg_2Ca相和$Ca_2Mg_6Zn_3$相组成.

(2) 正挤压态Mg-1Zn-1Ca合金在SBF溶液中浸泡72 h后, 腐蚀产物由HA ($Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$), $CaCO_3$, $MgCl_2$和$Mg(OH)_2$组成, 无有毒物质产生, 对人体无害, 并且部分腐蚀产物层呈现出紧密堆积的针状晶体结构, 有利于人骨愈合.

(3) 在浸泡腐蚀的过程中, 高活性的Mg_2Ca相作为阳极率先发生腐蚀, 从而对周围α-Mg基体起到一定保护作用; 而$Ca_2Mg_6Zn_3$相活性最低, 加剧了α-Mg基体的腐蚀.

(4) 正挤压态Mg-1Zn-1Ca合金在SBF溶液中的耐蚀性能优于铸态合金的耐蚀性能.

参考文献

[1] Mark P S, Alexis M P. *Biomaterials*, 2006; 27: 1728

[2] Li K K, Wang B, Yan B. *Corros Sci Protect Technol*, 2012; 24: 181
(李锴锴, 王 冰, 严 彪. 腐蚀科学与防护技术, 2012; 24: 181)

[3] Moravej M, Mantovani D. *Int J Mol Sci*, 2011; 12: 4250

[4] Wen Z, Wu C, Dai C. *J Alloys Compd*, 2009; 488: 392

[5] Xin Y C, Huo K F, Tao H, Tang G Y, Chu P K. *Acta Biomater*, 2008; 4: 2008

[6] Hradilova M, Montheillet F, Frackiewicz A, Desrayaud C, Lejcek P. *Mater Sci Eng*, 2013; A580: 217

[7] Zhang X, Yuan G, Mao L, Niu J, Fu P, Ding W. *Biomaterials*, 2012; 7: 77

[8] Yin D S, Zhang E L, Zeng S Y. *Trans Mater Heat Treat*, 2009: 114: 118
(尹冬松, 张二林, 曾松岩. 材料热处理学报, 2009; 114: 118)

[9] Somekawa H, Mukai T. *Mater Sci Eng*, 2007; A459: 366

[10] Song W W, Martin H J, Hicks A, Seely D, Walton C A, Lawrimore II W B, Wang P T, Horstemeyer M F. *Corros Sci*, 2014; 78: 353

[11] Bakhsheshi-Rad H R, Abdul-kadir M R, Idris M H, Farahany S. *Corros Sci*, 2012; 64: 184

[12] Kokubo T, Takadama H. *Biomaterials*, 2006; 27: 2907

[13] Mao P L, Yu J C, Liu Z. *Chin Trans Nonferrous Met Soc*, 2013; 23: 889
(毛萍莉, 于金程, 刘 正. 中国有色金属学报, 2013; 23: 889)

[14] Wang Q, Wang J F, Huang S. *J Mater Eng Perform*, 2013; (11): 57
(汪 清, 王敬丰, 黄 崧. 材料工程, 2013; (11): 57)

[15] Liu C M, Zhu X R, Zhou H T. *Phase Diagrams for Magnesium Alloys*. Changsha: Central South University Press, 2006: 1
(刘楚明, 朱秀荣, 周海涛. 镁合金相图集. 长沙: 中南大学出版社, 2006: 1)

[16] Wasiur-Rahman S, Medraj M. *Intermetallics*, 2009; 17: 847

[17] Farahany S, Bakhsheshi-Rad H R, Idris M H, Abdul-kadir M R, Lotfabadi A F, Ourdjini A. *Thermochim Acta*, 2012; 527: 180

[18] Meng E C, Guan S K, Wang H X, Wang L G, Zhu S J, Hu J H, Ren C X, Gao J H, Feng Y S. *Appl Surf Sci*, 2011; 257: 4811

[19] Zhang X, Liang M J, Liao H H, Bai P K, Huang S. *Hot Working Technol*, 2014; 43(8): 9
(张 晓, 梁敏洁, 廖海洪, 白培康, 黄 莎. 热加工工艺, 2014; 43(8): 9)

[20] Fang S J, Liu Y H, Dong G D. *Corros Sci Protect Technol*, 2008; 20: 100
(方世杰, 刘耀辉, 佟国栋. 腐蚀科学与防护技术, 2008; 20: 100)

[21] Li Z J, Gu X A, Lou S Q. *Biomaterials*, 2008; 29: 1329

[22] Zhang S X, Zhang X N, Zhao C L, Li J N, Song Y, Xie C Y, Tao H R, Zhang Y, He Y H, Jiang Y, Bian Y J. *Acta Biomater*, 2010; 6: 626

[23] Du H, Wei Z J, Liu X W, Zhang E. *Mater Chem Phys*, 2011; 125: 568

[24] Bakhsheshi-Rad H R, Idris M H, Abdul-Kadir M R, Ourdjini A, Medraj M, Daroonparvar M, Hamzah E. *Mater Des*, 2014; 53: 283

[25] Kirkland N T, Birbilis N, Walker J, Woodfield T, Dias G J, Staiger M P. *Biomed Mater Res*, 2010; 95B: 91

(责任编辑:罗艳芬)

